



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10168448 A**(43) Date of publication of application: **23 . 06 . 98**

(51) Int. Cl

**C09K 11/64**(21) Application number: **08335539**(22) Date of filing: **16 . 12 . 96**(71) Applicant: **SUZUSEI:KK**(72) Inventor: **SUZUKI KENICHI****(54) PHOSPHORESCENT PIGMENT AND ITS PRODUCTION****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a phosphorescent pigment having a high initial luminance, retaining luminance recognizable with the naked eye for a long time from evening to dawn, being chemically stable and being water-insoluble and having light resistance and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** This pigment is obtained by sintering a composition consisting essentially of  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  in the presence of carbon(C) and/or hydrogen(H) and is represented by the formula:  $\text{Sr(AlB)}_m\text{O}_n$ ; EuDy (m is 2, 3 or 4; and n is 4, 5, 6, or 7). It is desirable that this composition contains 30-70wt.%  $\text{SrCO}_3$ , 20-65wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3-12wt.%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.4-1.0wt.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and 0.4-1.0wt.%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168448

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 11/64

識別記号  
CPM

F I  
C 0 9 K 11/64

CPM

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-335539

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 12月16日

(71) 出願人 596180799

株式会社 スズセイ

埼玉県吉川市栄町1431番地

(72) 発明者 鈴木 賢一

埼玉県吉川市保 1 丁目20- 8

(74) 代理人 弁理士 庄子 幸男

(54) 【発明の名称】 蓄光顔料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 初期輝度が高く、夕方から夜明けまで長時間にわたり肉眼により認識可能な輝度を保持し、かつ化学的に安定し、非水溶性で耐光性もある蓄光顔料およびその製造方法を提供する

【解決手段】  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を必須成分とする組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で焼結することによって得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$  ;  $\text{EuDy}$  (式中、mは2, 3, 4であり、nは4, 5, 6, 7である) で表わされることを特徴とする蓄光顔料。前記組成物の構成は、 $\text{SrCO}_3$  が30ないし70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が20ないし65重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  が3ないし12重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が0.4ないし1.0重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が0.4ないし1.0重量%であることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を必須成分とする組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で焼結することによって得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_n\text{O}_m$ ； $\text{EuDy}$  (式中、 $m$  は 2, 3, 4 であり、 $n$  は 4, 5, 6, 7 である) で表わされることを特徴とする蓄光顔料。

【請求項2】 前記組成物の構成が、 $\text{SrCO}_3$  が 30 ないし 70 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 20 ないし 65 重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  が 3 ないし 12 重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が 0.4 ないし 1.0 重量% および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が 0.4 ないし 1.0 重量% である請求項1記載の蓄光顔料。

【請求項3】  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を必須成分とする微粉末組成物を、該組成物に対して 2 ないし 6 重量% のアセトンの存在下に、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で 1000 ないし 1500°C で 1 ないし 5 時間焼結することを特徴とする請求項1または2記載の蓄光顔料の製造方法。

【請求項4】 前記焼結後の蓄光顔料を、再び微細に粉碎混合し、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で 1000 ないし 1500°C で 1 ないし 5 時間再焼結させることを特徴とする請求項3記載の蓄光顔料の製造方法。

【請求項5】  $\text{SrCO}_3$ ；30 ないし 50 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；40 ないし 65 重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ；8 ないし 12 重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；0.4 ないし 1.0 重量% および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ；0.4 ないし 0.7 重量% からなる組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で 1000 ないし 1500°C で 1 ないし 5 時間焼結させて得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_n\text{O}_m$ ； $\text{EuDy}$  で表わされることを特徴とする蓄光顔料。

【請求項6】  $\text{SrCO}_3$ ；50 ないし 70 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；20 ないし 45 重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ；3 ないし 5 重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；0.6 ないし 0.9 重量% および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ；0.6 ないし 1.0 重量% の組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で 1000 ないし 1500°C で 1 ないし 5 時間焼結させて得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_n\text{O}_m$ ； $\text{EuDy}$  で表わされることを特徴とする蓄光顔料。

【請求項7】  $\text{SrCO}_3$ ；40 ないし 70 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；20 ないし 50 重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ；4 ないし 7 重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；0.5 ないし 0.9 重量% および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ；0.5 ないし 0.9 重量% の組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で 1000 ないし 1500°C で 1 ないし 5 時間焼結させて得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_n\text{O}_m$ ； $\text{EuDy}$  で表わされることを特徴とする蓄光顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蓄光顔料に関し、より詳しくは、長時間に渡り高い輝度を保持し、かつ耐水性、耐候性に優れた蓄光顔料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、蓄光顔料としては、 $\text{CaS}；\text{Bi}$ 、 $\text{CaSr}；\text{Bi}$ 、 $\text{ZnS}；\text{Cu}$ 、 $\text{ZnCdS}；\text{Cu}$  等の硫化物が知られている。これら硫化物系の蓄光顔料は、化学的安定性に欠け、肉眼で確認出来る残光時間も 30 分ないし 3 時間程度と短く、実用面での用途が限定されていたが、近年になって、化学的に安定しており、肉眼で確認出来る残光時間を長くした蓄光顔料（蓄光性蛍光体）が提案された（特許第 2543825 号公報参照）。この蓄光顔料は、 $\text{MA1}_2\text{O}_4$  で表示される化合物で、 $M$  はカルシウム、ストロンチウム、バリウムの 1 以上の元素であり、この化合物に賦活剤として、ユーロピウムを添加し、更に共賦活剤として、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの中の 1 以上の元素を添加してなるものである。この蓄光顔料の化学的安定性は、上記公報によれば、酸化物系であることから高く、耐光性もあり、その残光時間も硫化物系の蓄光顔料に比べてはるかに長時間、かつ高輝度の残光特性を有するとの記載がなされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の蓄光顔料は、本発明者の測定によれば、残光時間、すなわち、肉眼により認識可能な輝度  $10\text{mcd}/\text{m}^2$ （15w の蛍光灯、20cm の距離から垂直照射 15 分間行い消灯後の経過時間）は 3 ないし 4 時間程度である。残光時間が 3 ないし 4 時間と言うことは、季節により大きく変化するものの、夜の短い夏期であっても午後 10 ないし 11 時になれば、この従来の蓄光顔料は肉眼により認識可能な輝度を失うことになる。従って、夜間を通して肉眼により認識可能な輝度を保つには、少なくとも 8 時間程度の残光時間が必要となる。この為、この従来の蓄光顔料は、上述の硫化物系の蓄光顔料と同様に、その残光時間の面でその用途が制限されることになる。しかも、この蓄光顔料は水溶性であるために、屋外構造物には適用できないという制限がある。

【0004】そこで、本発明の目的は、初期輝度が高く、長時間にわたり肉眼により認識可能な輝度を保持し、かつ化学的に安定し、水不溶性、耐光性を有する蓄光顔料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、既に蓄光顔料として知られている  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ； $\text{Eu}$  にホウ素 (B) を入れることにより、長時間の発光が可能になり、更にジスプ

10

20

30

40

50

ロシウム (Dy) を入れることにより、なお一層残光時間が長時間となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明によれば、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を必須成分とする組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で焼結することによって得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  (式中、mは2, 3, 4であり、nは4, 5, 6, 7である) で表わされることを特徴とする蓄光顔料が提供される。前記組成物の構成は、 $\text{SrCO}_3$  が30ないし70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が20ないし65重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  が3ないし12重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が0.4ないし1.0重量% および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が0.4ないし1.0重量%であることが好ましい。

【0007】また、本発明によれば、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を必須成分とする微粉末組成物を、該組成物に対して2ないし6重量%のアセトンの存在下に、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で1000ないし1500°Cで1ないし5時間焼結することを特徴とする上記蓄光顔料の製造方法が提供される。

【0008】また、本発明によれば、前記焼結後の蓄光顔料を、再び微細に粉碎混合し、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で1000ないし1500°Cで1ないし5時間再焼結させることを特徴とする上記蓄光顔料の製造方法が提供される。

【0009】また、本発明によれば、 $\text{SrCO}_3$ ；30ないし50重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；40ないし65重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ；8ないし12重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；0.4ないし1.0重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ；0.4ないし0.7重量%からなる組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で1000ないし1500°Cで1ないし5時間焼結させて得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  で表わされることを特徴とする蓄光顔料が提供される。

【0010】また、本発明によれば、 $\text{SrCO}_3$ ；50ないし70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；20ないし45重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ；3ないし5重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；0.6ないし0.9重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ；0.6ないし1.0重量%の組成物を、炭素 (C) および／または水素 (H) の存在下で1000ないし1500°Cで1ないし5時間焼結させて得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  で表わされることを特徴とする蓄光顔料が提供される。

【0011】また、本発明によれば、 $\text{SrCO}_3$ ；40ないし70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；20ないし50重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ；4ないし7重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；0.5ないし0.9重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ；0.5ないし0.9重量%の組成物を、炭素 (C) および／または水

素 (H) の存在下で1000ないし1500°Cで1ないし5時間焼結させて得られた、式  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  で表わされることを特徴とする蓄光顔料が提供される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、各請求項に記載された発明について説明する。

<請求項1、2記載の発明>この発明は、本願発明の蓄光顔料の基本構成として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  を含むことを規定するものである。前記  $\text{SrCO}_3$  (炭酸ストロンチウム)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (酸化アルミ)、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (硼酸)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (酸化ユーロピウム) および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (酸化ジスプロシウム) は、なるべく純度の高いものが望ましく、ここでは試薬1級品以上、好ましくは試薬特級品を使用するのが良い。そして、これら炭酸ストロンチウム、酸化アルミ、硼酸、酸化ユーロピウムおよび酸化ジスプロシウムの配合比率は、上記の範囲内であることが好ましく、これらの数値が上記の範囲外のものであつては、長時間の残光時間を有し、初期輝度も高い  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  の化学式で表示される蓄光顔料を得ることが出来ない場合がある。

【0013】この  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  の化学式で表示される蓄光顔料においてm、nの組み合わせは種々あり、それぞれ発光色、残光時間、初期輝度、その他の物性が異なるものが得られるが、それらはすべて本発明の範囲に包含されるものであることは言うまでもない。

【0014】<請求項3記載の発明>この発明は、上記請求項1および2記載の  $\text{Sr}(\text{AlB})_m\text{O}_n$ ； $\text{EuDy}$  の化学式で表示される蓄光顔料の製造方法を規定するものである。この方法においては、望ましくは、まず、硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を念入りに微粉末にする。炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) は篩にかけて選別し同じく微粉末にする。そのあと、各薬品を上記配合比率で混ぜ合わせ容器に入れ、更に組成物に対して2ないし6重量%のアセトンの存在下に混合して、その容器内で攪拌機にて充分攪拌する。充分攪拌すると、容器の壁面に各薬品の混合物が付着するから容器から取り出し、再び微粉末状にして容器に入れ、更に攪拌機にて充分攪拌する。この操作を数回繰り返す。

【0015】そして、充分攪拌し終わった各薬品の混合物をルツボ等の容器に入れ蓋をし、このルツボが入る大きさのルツボに、混合物の入ったルツボを入れ炭素にて覆い更に蓋をする。この状態で炉の中に入れて、1000ないし1500°Cの範囲の温度、好ましくは1200ないし1300°Cで、1ないし5時間の範囲の時間、好ましくは約3時間程度焼結させる。この際、炭素および水素の共存下で焼結させても、また、水素単独の存在下で焼結させても良い。焼結が終了したら自然冷却

し、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}(\text{m}, \text{n})$ は前述のとおり)の化学式で表示される蓄光顔料となった焼結物をルツボから取り出すことで、製造が終了する。

【0016】<請求項4記載の発明>この発明は、本発明の蓄光顔料のさらに好ましい製造方法を規定するものである。すなわち、この製造方法は、請求項3の発明により一旦製造された $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ の化学式で表示される蓄光顔料を、再び炭素(C)および/または水素(H)の存在下で1000ないし1500°Cで1ないし5時間焼結させるものである。このように再焼結させると、その理由は不明であるが、初期輝度および残光時間がいずれも20ないし30%ほど上昇し、更に残光時間が終わりに近づき輝度が低下しても、その発光が黒ずむことがなくなる。

【0017】<請求項5記載の発明>この $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ の化学式で表示する蓄光顔料は、その残光時間が後に詳述する $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_4$ ； $\text{EuDy}$ の化学式で表示する蓄光顔料より長い、初期輝度が低く、ブルーに発光するものである。そして、この蓄光顔料は、各薬品の配合比率が異なるのみで、その他製造方法およびそれによる特性変化等は、上記の発明と同様であるからその説明を省略する。

【0018】<請求項6記載の発明>この $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_4$ ； $\text{EuDy}$ の化学式で表示する蓄光顔料は、逆に、その残光時間が上述の述する $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ の化学式で表示する蓄光顔料より短い、初期輝度が高く、グリーンに発光するものである。そして、この蓄光顔料は、各薬品の配合比率が異なるのみで、その他製造方法、それによる特性変化等は上記の発明と同様であるから、その説明を省略する。

【0019】<請求項7記載の発明>この $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ の化学式で表示する蓄光顔料は、上述のブルーに発光する蓄光顔料 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ およびグリーンに発光する蓄光顔料 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_4$ ； $\text{EuDy}$ の特性の良い所を併せ持つものとなっている。すなわち、この蓄光顔料は、残光時間が長くかつ初期輝度が高いものであり、しかも輝度が低下しても黒ずみが出ず、そして各薬品の配合比率が異なるのみである。その他製造方法およびそれによる特性変化等は、上記の発明と同様であるからその説明を省略する。

\*

## \*【0020】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。  
 <実施例1> $\text{SrCO}_3$ を39重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を50重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を10重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を0.47重量%、および $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を0.53重量%からなる微粉末組成物に、該組成物に対して5重量%のアセトンを添加して充分混合し、この混合物をルツボに入れ蓋をし、更にこのルツボが入る大きさのルツボに、混合物の入ったルツボを入れ炭素にて覆い蓋をする。この状態で炉の中に入れて、 $1250 \pm 20^\circ\text{C}$ の範囲の温度で約3時間焼結させた後、自然冷却し、ブルーに発光する蓄光顔料 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ を得た。この蓄光顔料に15wの蛍光灯を20cmの距離から垂直照射を15分間行い、蛍光灯を消灯後直ちに輝度計(ミノルタ10、レンズ視度1度)を用いて、その輝度を所定時間毎に測定した。

【0021】<実施例2> $\text{SrCO}_3$ を57重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を38重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を3.5重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を0.7重量%、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を0.8重量%からなる微粉末の組成物を、組成物に対して5重量%のアセトンの存在下に充分混合し、この混合物から実施例1と同様な方法にてグリーンに発光する蓄光顔料 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_4$ ； $\text{EuDy}$ を得た。得られた蓄光顔料の輝度を実施例1と同様な方法にて測定した。

【0022】<実施例3> $\text{SrCO}_3$ を53重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を41重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を4.5重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を0.6重量%、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を0.9重量%からなる微粉末状態の混合物を、組成物に対して5重量%のアセトンの存在下に充分混合し、この混合物から実施例1と同様な方法にてグリーンブルーに発光する蓄光顔料 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_6$ ； $\text{EuDy}$ を得た。得られた蓄光顔料の輝度を実施例1と同様な方法にて測定した。

【0023】<比較例1>従来例に示した $\text{MAAl}_2\text{O}_4$ ； $\text{EuDy}$ のうち代表的な(根本特殊化学製、N夜光)につき、その輝度を実施例1と同様な方法にて測定した。

【0024】<比較例2>市販の蓄光顔料(日本ケミックス社製、ケミカラ)につき、その輝度を実施例1と同様な方法にて測定した。以上の測定結果を表1に示す。

## 【0025】

## 【表1】

経時変化 分(時間)	輝度 (mcd/m <sup>2</sup> )				
	実施例1 ブルー	実施例2 グリーン	実施例3 ブルー・ グリーン	比較例1 N夜光	比較例2 ケミカラ NL
初期輝度	8,921	19,650	18,560	—	—
10	656	1,088	947	401	314
30	228	276	334	114	106
60(1H)	110	104	162	48	51
120(2H)	56	40	83	21	27
180(3H)	37	23	53	13	16
240(4H)	26	16	38	8	13
300(5H)	21	12	30	5	9
360(6H)	18	9	24	—	7
420(7H)	15	7	20	—	—
480(8H)	11	6	16	—	—
540(9H)	10	5	14	—	—
600(10H)	9	5	12	—	—
660(11H)	8	4	10	—	—
720(12H)	7	4	9	—	—
780(13H)	6	3	8	—	—
840(14H)	5	3	7	—	—
900(15H)	5	3	7	—	—
960(16H)	4	3	6	—	—

【0026】＜実施例4＞実施例1で得られたブルーに  
発光する蓄光顔料を、微粉末にし再びルツボに入れ蓋を  
し、このルツボが入る大きさのルツボに、混合物の入っ  
たルツボを入れ炭素にて覆い蓋をする。この状態で炉内  
に入れて、 $1250 \pm 20^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で約3時間  
焼結させた後、自然冷却し、再焼結物を得た。その再焼  
結物の輝度を実施例1と同様な方法にて測定した。

【0027】＜実施例5＞実施例2で得られたグリーン  
に発光する蓄光顔料を、微粉末にし実施例4と同様な方  
法にて再焼結物を得た。その再焼結物の輝度を実施例1  
と同様な方法にて測定した。

【0028】＜実施例6＞実施例3で得られたグリーン  
ブルーに発光する蓄光顔料を、微粉末にし実施例4と同  
様な方法にて再焼結物を得た。その再焼結物の輝度を実  
施例1と同様な方法にて測定した。以上の測定結果を表  
2に示す。

【0029】

【表2】

経時変化 分 (時間)	輝度 (mcd/m <sup>2</sup> )		
	実施例 4 ブルー	実施例 5 グリーン	実施例 6 ブルー・ グリーン
初期輝度	10.705	24.330	22.372
10	801	1,311	1,138
30	275	337	401
60 (1H)	132	125	194
120 (2H)	68	49	101
180 (3H)	45	28	63
240 (4H)	32	21	46
300 (5H)	26	15	37
360 (6H)	22	11	29
420 (7H)	19	10	25
480 (8H)	13	9	20
540 (9H)	12	8	17
600 (10H)	11	7	15
660 (11H)	10	6	13
720 (12H)	9	6	12
780 (13H)	8	5	11
840 (14H)	8	5	10
900 (15H)	7	4	9
960 (16H)	7	4	8

【0030】以上のような優れた特性を有する本発明の蓄光顔料は、その使用形態として、種々の商品の表面に塗布したり、紙、樹脂、ゴム、ガラス、金属等の素材に含有させても良い。また、本願発明の蓄光顔料を印刷インキに配合して印刷したものは、カラーコピーした際に印刷面が発光し、本来の印刷物とは異なる複写物となるため、カラーコピーによる偽造を防止することができる。さらに、水不溶性であることから、風雨にさらされる構造物や夜間標識などへの幅広い応用が可能であることが理解されよう。

10

#### 【0031】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によって提供される蓄光顔料は、酸化物であるから従来の硫化物系の蓄光顔料に比べて化学的に安定しており、残光時間、初期輝度とも優れたものとなる。しかも、水不溶性であるために風雨にさらされる屋外構造物に対しても適用することができる。また、請求項4の発明によれば、一旦得られた蓄光顔料をさらに再び焼結操作をすることで、なお一層化学的安定性、残光時間、初期輝度ともに優れた蓄光顔料を得ることが出来る。請求項5ないし7の発明によれば、ブルー、グリーン、グリーンブルーに発光して化学的安定性は無論のこと、残光時間、初期輝度ともに優れた蓄光顔料を提供することができる。

20